

VERTICALLY ALIGNING-TYPE LIQUID CRYSTAL ALIGNER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING THE SAME**Publication number:** JP2003073471 (A)**Publication date:** 2003-03-12**Inventor(s):** KOO MASAKI; YOSHII KIMIHIKO; NAKADA SHOICHI**Applicant(s):** JSR CORP**Classification:****- international:** *G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/13; G02F1/13; C08G73/00*; (IPC1-7): C08G73/10; G02F1/1337**- European:****Application number:** JP20010265048 20010831**Priority number(s):** JP20010265048 20010831**Also published as:**

TW583426 (B)



KR20030019247 (A)

Abstract of JP 2003073471 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vertically aligning-type liquid crystal aligner having excellent vertical alignability, giving short erasing time of an afterimage of a liquid crystal display element, and preferably used for a liquid crystal display element of EVA system or of photo-aligning system photo-aligning by polarized UV-ray irradiation, and a liquid crystal display element using the aligner.

SOLUTION: This vertically aligning-type liquid crystal aligner comprises a polyamic acid and/or imidized polymer thereof containing a specific structure diamine.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-73471
(P2003-73471A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	2 H 0 9 0
G 0 2 F 1/1337	5 2 5	G 0 2 F 1/1337	5 2 5 4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-265048(P2001-265048)

(22) 出願日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 小尾 正樹

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 吉井 公彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 中田 正一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 垂直配向型液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子

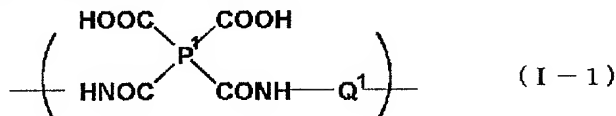
(57) 【要約】

【課題】 垂直配向性に優れ、液晶表示素子の残像消去時間が短い、EVA方式の液晶表示素子や、偏光紫外線照射により光配向させた光配向方式の液晶表示素子に好適に用いられる垂直配向型液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子を提供すること。

【解決手段】 特定構造のジアミンを有するポリアミックス酸および／またはイミド化重合体を含有してなる垂直配向型液晶配向剤を提供する。

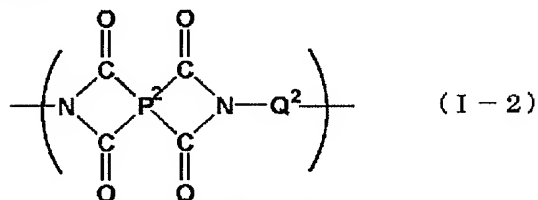
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I-1)で表される繰り返し単位および下記式(I-2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を有する重合体



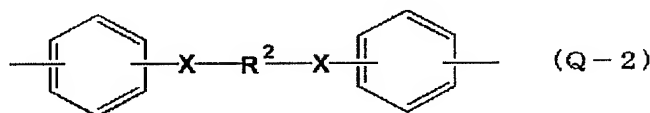
(式中、P¹ は4価の有機基であり、Q¹ は下記式(Q-1)または(Q-2)で表される基である。)

【化2】



(式中、P² は4価の有機基であり、Q² は下記式(Q-1)または(Q-2)で表される基である。)

【化3】



(式中、Xは-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基およびフェニレン基から選ばれる2価の基であり、R² は、炭素数4~40の脂環式骨格を有する2価の有機基である。)

【請求項2】 請求項1記載の垂直配向型液晶配向剤から得られる液晶配向膜を具備してなることを特徴とする、液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

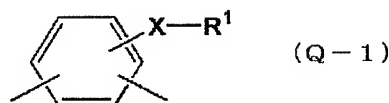
【発明の属する技術分野】本発明は垂直配向型液晶配向剤およびこれを用いた液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、垂直配向性、印刷性、液晶表示素子の残像消去時間が短く、EVA(Electrically tilted Vertical Alignment)方式の液晶表示素子や、液晶配向膜が偏光紫外線を照射することにより配向付与された、光配向方式の垂直配向型液晶表示素子等に特に好適な、垂直配向型液晶配向剤に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、液晶表示素子としては、透明導電膜が設けられている基板表面にポリアミク酸、ポリイミドなどからなる液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その2枚を対向配置してその間隙内に正の誘電異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に90度捻れるように

を含有してなることを特徴とする、垂直配向型液晶配向剤。

【化1】



(式中、Xは-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基およびフェニレン基から選ばれる2価の基であり、R¹ は、炭素数10~20のアルキル基、炭素数4~40の脂環式骨格を有する1価の有機基または炭素数6以上のフッ素原子を有する1価の有機基である。)

【化4】

した、いわゆるTN(Twisted Nematic)型液晶セルを有するTN型液晶表示素子が知られている。また、TN型液晶表示素子に比してコントラストが高く、その視角依存性の少ないSTN(Super Twisted Nematic)型液晶表示素子や、垂直配向型液晶表示素子が開発されている。このSTN型液晶表示素子は、ネマチック型液晶に光学活性物質であるカイラル剤をブレンドしたものを液晶として用い、液晶分子の長軸が基板間で180度以上にわたって連続的に捻れる状態となることにより生じる複屈折効果を利用するものである。これらに対し、“液晶”vol.13 No.4 272(1999年)に掲載されているような電極構造を工夫して配向方向を制御するEVA方式、“JpnAppl. phys.” Vol.36 428(1997年)に掲載されているような光照射によって配向膜を変性して配向方向を制御する光配向方式などの垂直配向型液晶表示素子が提案されている。これらの垂直配向型液晶表示素子は、視野角、コントラストなどに優れ、液晶配向膜の形成においてラビング処理を行わなくて良いなど、製造工程の面でも優れている。しかしながら先に述べたTN型、STN型の液晶表示素子に比較して性能は未だ不十分であり、特に垂直配向性、液晶表示素子の残像消去時間に関する性能向上が求められている。

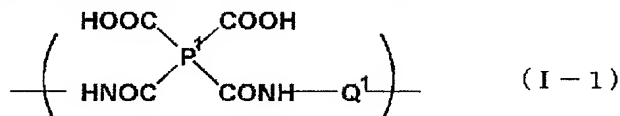
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、垂直

配向性に優れ、液晶表示素子の残像消去時間が短い、EVA方式の液晶表示素子や、偏光紫外線照射により光配向させた光配向方式の液晶表示素子に好適に用いられる垂直配向型液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子を提供することである。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【0004】

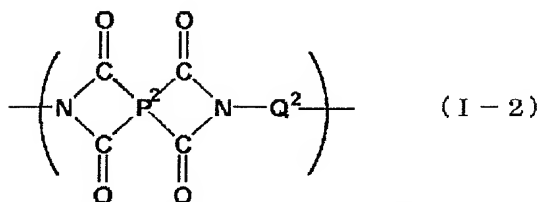
【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明



【0006】(式中、 P^1 は4価の有機基であり、 Q^1 は下記式(Q-1)または(Q-2)で表される基である。)

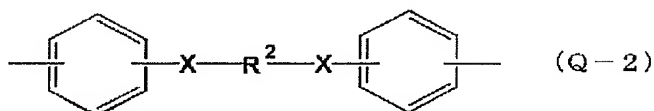
【0007】

【化6】



【0008】(式中、 P^2 は4価の有機基であり、 Q^2 は下記式(Q-1)または(Q-2)で表される基である。)

【0009】



【0012】(式中、Xは-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基およびフェニレン基から選ばれる2価の基であり、 R^2 は、炭素数4~40の脂環式骨格を有する2価の有機基である。)

【0013】

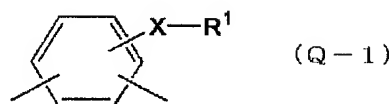
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の垂直配向型液晶配向剤(以下、単に「液晶配向剤」ともいう)は、特定重合体が有機溶媒に溶解されて構成される。上記特定重合体は、ポリアミック酸または当該ポリアミック酸を脱水閉環(イミド化)させて得られる構造を有するイミド化重合体である。当該イミド化重合体は、100%脱水閉環(イミド化)されたポリイミドであっても、部分的に脱水閉環(イミド化)された重合体であってもよい。また、本発明の液晶配向剤は、ポリアミック酸とイミド化重合体との両方を含有するものであってもよい。本発明の液晶配向剤は、その重合体成分が、上記式(Q-1)で表される繰り返し単

の上記目的および利点は、下記式(I-1)で表される繰り返し単位および下記式(I-2)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を有する重合体(以下、「特定重合体」ともいう)を含有してなることを特徴とする、垂直配向型液晶配向剤により達成される。

【0005】

【化5】

【化7】



【0010】(式中、Xは-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基およびフェニレン基から選ばれる2価の基であり、 R^1 は、炭素数10~20のアルキル基、炭素数4~40の脂環式骨格を有する1価の有機基または炭素数6以上のフッ素原子を有する1価の有機基である。)

【0011】

【化8】

位を全繰り返し単位中5モル%以上有することが好ましい。

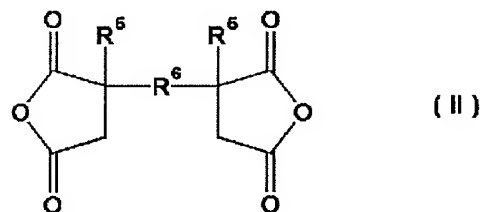
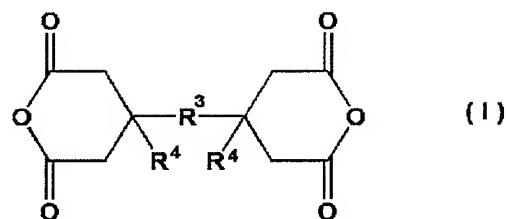
【0014】[ポリアミック酸]

<テトラカルボン酸二無水物>上記ポリアミック酸の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、脂環式テトラカルボン酸二無水物が好ましい。脂環式テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジクロロ-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、シス-3,7-ジブチルシクロオクター-1,5-ジエン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,3,

5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2:3, 5:6-ジ無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、3-オキサビシクロ[3, 2, 1]オクタン-2, 4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2', 5'-ジオン)、下記式(I)および(II)で表される化合物などが挙げられる。

【0015】

【化9】



【0016】(式中、 R^3 および R^5 は、芳香環を有する2価の有機基を示し、 R^4 および R^6 は、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在する R^4 および R^6 は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

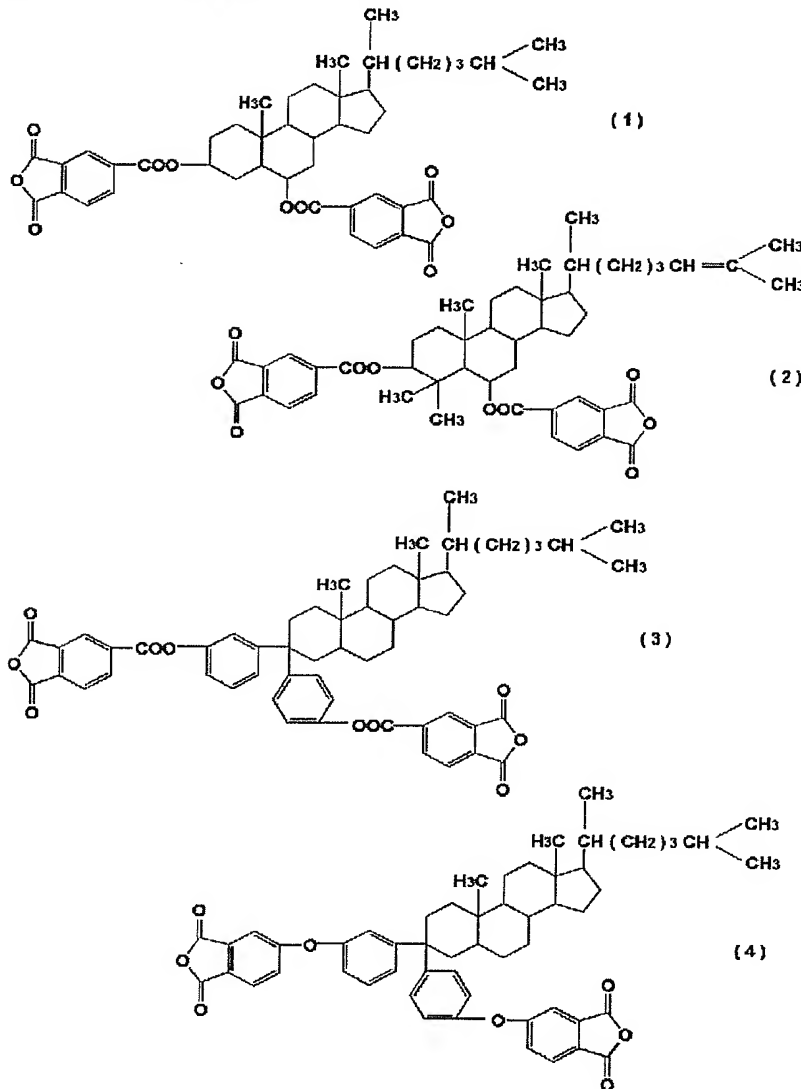
【0017】その他のテトラカルボン酸二無水物としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフトレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフトレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキシサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 4-ブタンジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 6-ヘキサンジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 8-オクタンジ

オールービス(アンヒドロトリメリテート)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンービス(アンヒドロトリメリテート)、下記式(1)~(4)で表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙

げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0018】

【化10】



【0019】上記脂環式テトラカルボン酸二無水物のうち、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、シス-3,7-ジブチルシクロオクター-1,5-ジエン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2:3,5:6-ジ無水物、1,3,3a,

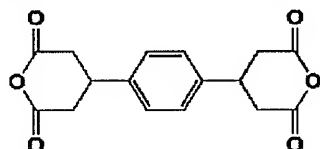
4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5,8-ジメチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、ビスクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3-オキサビシクロ[3,2,1]オクタン-2,4-ジオン-6-スビロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)、上記式(I)で表される化合物

のうち下記式(5)～(7)で表される化合物および上記式(II)で表される化合物のうち下記式(8)で表される化合物が、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましく、特に好ましいものとして、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、シス-3,7-ジブチルシクロオクター-1,5-ジエ

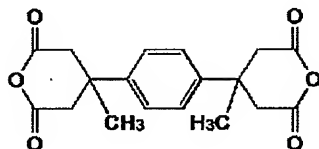
ン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2:3,5:6-ジ無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、3-オキサビシクロ[3,2,1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)および下記式(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0020】

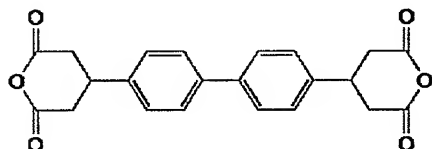
【化11】



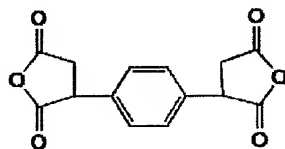
(5)



(6)



(7)



(8)

【0021】その他のテトラカルボン酸二無水物の中で好ましいものとしては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホントテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらテトラカルボン酸二無水物のうち、脂環式テトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物に対して50モル%以上であることが好ましい。

【0022】＜ジアミン＞上記式(Q-1)および上記式(Q-2)で表される基は、ポリアミック酸を合成するジアミン由来の基である。以下、上記式(Q-1)または上記式(Q-2)で表される基を有するジアミンを、「特定ジアミン」ともいう。上記式(Q-1)にお

いて、R¹で表される炭素数10～20のアルキル基としては、例えば、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、n-エイコシル基などが挙げられる。また、上記式(Q-1)におけるR¹および上記式(Q-2)におけるR²で表される炭素数4～40の脂環式骨格を有する有機基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロデカンなどのシクロアルカン由来の脂環式骨格を有する基；コレステロール、コレスタノールなどのステロイド骨格を有する基；ノルボルネン、アダマンタンなどの有橋脂環式骨格を有する基などが挙げられる。これらの中で、特に好ましくはn-オクタデシル基、シクロヘキサン由来の脂環式骨格を有する基およびステロイド骨格を有する基である。上記脂環式骨格を有する有機基は、ハロゲン原子、好ましくは

フッ素原子で置換された基であってもよい。

【0023】さらに、上記式(Q-1)における R^1 で表される炭素数6以上のフッ素原子を有する基としては、例えば、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基などの炭素数6以上の直鎖状アルキル基；シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの炭素数6以上の脂環式炭化水素基；フェニル基、ビフェニル基などの炭素数6以上の芳香族炭化水素基などの有機基における水素原子の一部または全部を、フッ素原子またはフルオロアルキル基で置換した基が挙げられる。

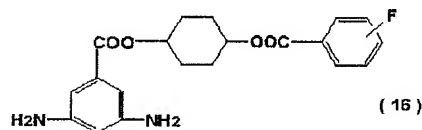
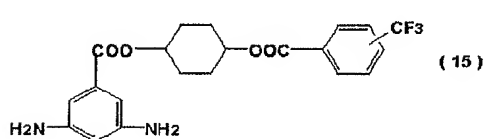
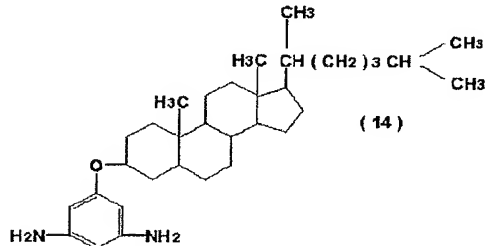
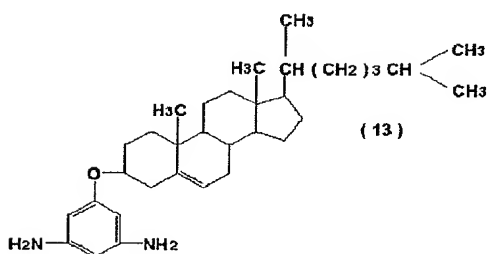
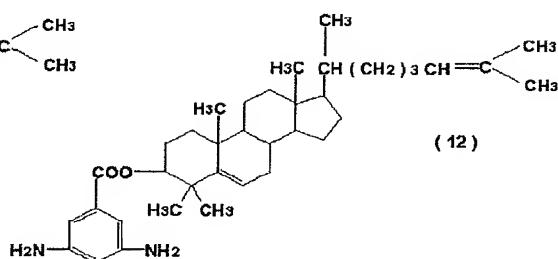
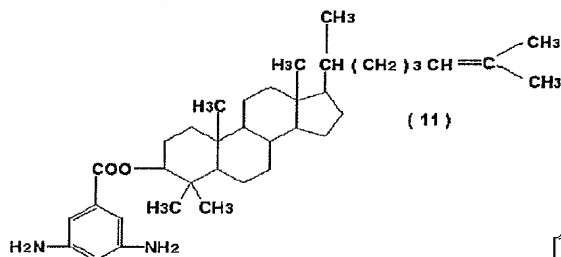
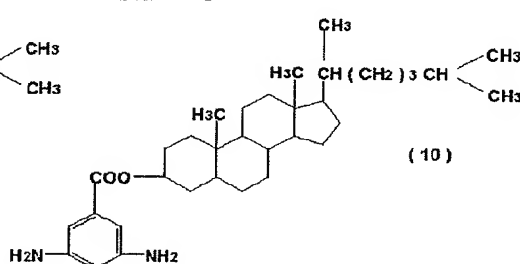
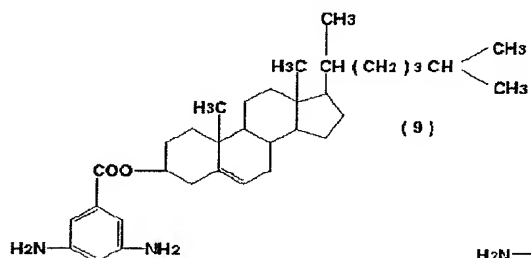
【0024】また、上記式(Q-1)および上記式(Q-2)におけるXで表される2価の有機基としては、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO$

$NH-$ 、 $-CO-$ 、メチレン基、炭素数2～6のアルキレン基およびフェニレン基であり、これらのうち、特に好ましくは $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ で表される基である。

【0025】上記式(Q-1)で表される基を有するジアミンの具体例としては、ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、下記式(9)～(16)で表される化合物を好ましいものとして挙げることができる。

【0026】

【化12】

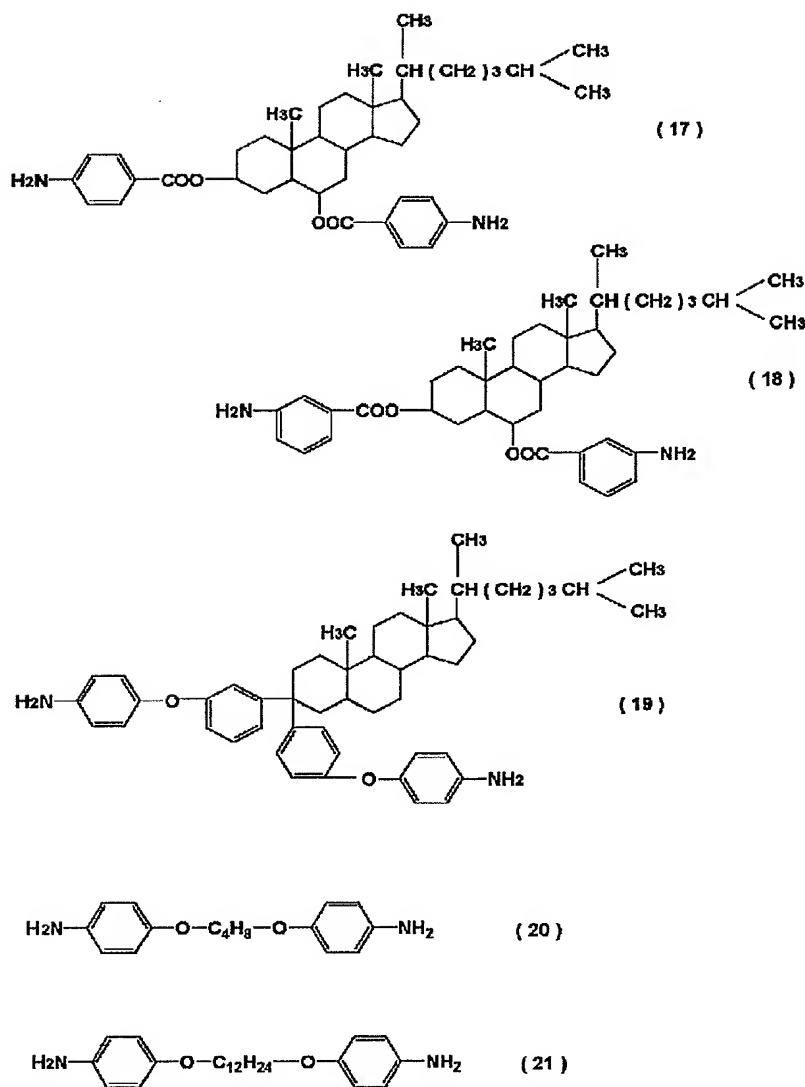


【0027】また、上記式(Q-2)で表される基を有するジアミンの具体例としては、下記式(17)～(21)で表されるジアミンを好ましいものとして挙げるこ

とができる。

【0028】

【化13】



【0029】本発明で用いられるポリアミック酸の合成においては、本発明の効果を損なわない程度に、他のジアミン化合物が併用されていてもよい。他のジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-

ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシジフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノジフェニル、1,4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデ

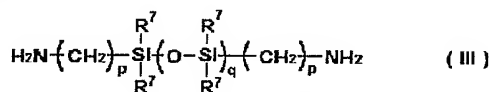
ン) ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；

【0030】1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロレンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.02,7]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【0031】2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、5,6-ジアミノ-2,3-ジシアノピラジン、5,6-ジアミノ-2,4-ジヒドロキシピリミジン、2,4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、2,4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、4,6-ジアミノ-2-ビニル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-5-フェニルチアゾール、2,6-ジアミノプリン、5,6-ジアミノ-1,3-ジメチルウラシル、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール、6,9-ジアミノ-2-エトキシアクリジンラクテート、3,8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、1,4-ジアミノピペラジン、3,6-ジアミノアクリジン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルアミンなどの、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；下記式(II1)で表されるジアミノオルガノシロキサンなどが挙げられる。

【0032】

【化14】



【0033】(式中、R⁷は炭素数1~12の炭化水素基を示し、複数存在するR⁷は、それぞれ同一でも異なってもよく、pは1~3の整数であり、qは1~20の整数である。)

【0034】これらのジアミン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0035】これらのうち、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、3,6-ジアミノアクリジンなどが好ましい。

【0036】本発明の液晶配向剤に含まれる全重合体における全ジアミン成分中に占める特定ジアミンの割合は、ジアミン成分総量に対して、好ましくは5モル%以上であり、さらに好ましくは10モル%以上である。この使用割合が5モル%未満の場合は、垂直配向性に十分な効果が得られない場合がある。

【0037】＜ポリアミック酸の合成＞ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンの使用割合は、ジアミンのアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3~1.2当量となる割合である。ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中において、通常-20℃~150℃、好ましくは0~100℃の温度条件下で行われる。

【0038】ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えば1-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。また、有機溶媒の使用量(α)は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量(β)が、反応溶液の全量(α+β)に対して0.1~30重量%になるような量であることが好ましい。

【0039】なお、上記有機溶媒には、ポリアミック酸の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類など

を、生成するポリアミック酸が析出しない範囲で併用することができる。斯かる貧溶媒の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、シェウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコール-*i*-プロピルエーテル、エチレングリコール-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。

【0040】以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。そして、この反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧乾燥することによりポリアミック酸を得ることができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出させる工程を1回または数回行うことにより、ポリアミック酸を精製することができる。

【0041】＜脱水閉環反応＞本発明の液晶配向剤を構成する特定重合体は、上記ポリアミック酸の一部または全部を脱水閉環することにより合成することができる。本発明に用いられる特定重合体は、全繰り返し単位におけるイミド環を有する繰り返し単位の割合（以下、「イミド化率」ともいう）が40モル%以上、好ましくは50モル%以上である。イミド化率が40モル%以上の重合体を用いることによって、残像消去時間の短い液晶配向膜が形成可能な液晶配向剤が得られる。

【0042】ポリアミック酸の脱水閉環は、(i) ポリアミック酸を加熱する方法により、または(ii) ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。上記(i)のポリアミック酸を加熱する方

法における反応温度は、好ましくは50～200℃であり、より好ましくは60～170℃である。反応温度が50℃未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が200℃を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下することがある。一方、上記(ii)のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、所望するイミド化率によるが、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して0.01～20モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01～10モルとするのが好ましい。イミド化率は上記の脱水剤、脱水閉環剤の使用量が多いほど高くすることができる。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは0～180℃であり、より好ましくは10～150℃である。また、このようにして得られる反応溶液に対し、ポリアミック酸の精製方法におけると同様の操作を行うことにより、得られた特定重合体を精製することができる。

【0043】＜末端修飾型の重合体＞本発明で用いられる特定重合体は、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。この末端修飾型の重合体を用いることにより、本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。このような末端修飾型の重合体は、ポリアミック酸を合成する際に、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを反応系に添加することにより合成することができる。ここで、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、*n*-デシルサクシニク酸無水物、*n*-ドデシルサクシニク酸無水物、*n*-テトラデシルサクシニク酸無水物、*n*-ヘキサデシルサクシニク酸無水物などを挙げることができる。また、モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-エイコシルアミンなどを挙げることができる。また、モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを挙げること

ができる。

【0044】＜重合体の対数粘度＞以上のようにして得られるポリアミック酸は、その対数粘度 (η_{ln}) の値が好ましくは0.05～10dl/g、より好ましくは0.05～5dl/gである。本発明における対数粘度 (η_{ln}) の値は、N-メチル-2-ピロリドン

を溶媒として用い、濃度が0.5g/100ミリリットルである溶液について30℃で粘度の測定を行い、下記式 (i) によって求められるものである。

【0045】

$$\eta_{ln} = \frac{\eta_{ln}(\text{溶液流下時間})}{\eta_{ln}(\text{溶媒流下時間})} \quad (i)$$

(ポリマーの重量濃度)

【0046】〔液晶配向剤〕本発明の液晶配向剤は、上記特定重合体が、通常、有機溶媒中に溶解含有されて構成される。本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは0℃～200℃であり、より好ましくは20℃～60℃である。

【0047】本発明の液晶配向剤を構成する有機溶媒としては、例えば、1-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを挙げることができる。

【0048】本発明の液晶配向剤における固形分濃度は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは1～10重量%の範囲にある。すなわち、本発明の液晶配向剤は、基板表面に塗布され、液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、固形分濃度が1重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得ることができず、固形分濃度が10重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得ることができず、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる。

【0049】本発明の液晶配向剤には、目的の物性を損なわない範囲内で、基板表面に対する接着性を向上させる観点から、官能性シラン含有化合物、エポキシ化合物が含有されていてもよい。かかる官能性シラン含有化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-

アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。かかるエポキシ化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

【0050】＜液晶表示素子＞本発明の液晶配向剤を用いて得られる液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

(1) パターニングされた透明導電膜が設けられている基板の一面に、本発明の液晶配向剤を例えばロールコー

ター法、スピナー法、印刷法などの方法によって塗布し、次いで、塗布面を加熱することにより被膜を形成する。ここに、基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。また、基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ (SnO_2) からなるNE SA膜（米国PPG社登録商標）、酸化インジウム-酸化スズ ($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$) からなるITO膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法や予めマスクを用いる方法が用いられる。さらに、基板には液晶の配向方向を規定するために突起構造を形成したり、電極にスリットを形成するなどの方法により視野角依存性を改善した液晶表示素子を得ることが出来る。液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面および透明導電膜と液晶配向剤の被膜との接着性をさらに良好にするために、基板の該表面に、官能性シラン含有化合物、官能性チタン含有化合物などを予め塗布することもできる。また加熱温度は80～250℃とされ、好ましくは120～200℃とされる。形成される被膜の膜厚は、通常0.001～1μmであり、好ましくは0.005～0.5μmである。なお、本発明の液晶配向剤は、塗布後に有機溶媒を除去することによって液晶配向膜となる被膜を形成するが、さらに加熱することによって脱水閉環を進行させ、一部イミド化または完全にイミド化された被膜とすることもできる。

【0051】(2) 形成された被膜表面に液晶配向能を付与する。当該方法としては、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行う方法や、被膜表面に偏光紫外線、イオンビーム、電子ビーム等を照射して配向能を付与する方法が好適に用いられる。また、一軸延伸法、ラングミュア・プロジェクト法などで被膜を得る方法などにより、液晶配向膜を形成することもできる。なお、ラビング処理時に発生する微粉体（異物）を除去して表面を清浄な状態とするために、形成された液晶配向膜をイソプロピルアルコールなどによって洗浄することが好ましい。また、形成された液晶配向膜の表面に紫外線、イオンビーム、電子ビーム等を部分的に照射することによりプレチルト角を変化させる処理（例えば特開平6-222366号公報、特開平6-281937号公報、特開平7-168187号公報、特開平8-234207号公報参照）、形成された液晶配向膜の表面にレジスト膜を部分的に形成し、先行のラビング処理とは異なる方向にラビング処理を行った後、前記レジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理（例えば特開平5-107544号公報参照）を行うことによって、作製される液晶表示素子の視野角特

性を改善することもできる。

【0052】(3) 上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚作製し、間隙（セルギャップ）を介して対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填し、注入孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの外表面、すなわち、液晶セルを構成するそれぞれの基板の他面側に、偏光板を貼り合わせることににより、液晶表示素子が得られる。

【0053】ここに、シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂などを用いることができる。液晶としては、ネマティック型液晶およびスメクティック型液晶を挙げることができ、その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ビリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステラルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック型液晶や商品名「C-15」「CB-15」（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。また、液晶セルの外表面に貼り合わされる偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と称される偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板またはH膜そのものからなる偏光板を挙げることができる。

【0054】本発明の液晶配向剤はEVA方式の液晶表示素子に好適に用いることができる。EVAモードとは、“液晶”vol. 3 No. 4 272 (1999年)に掲載されているように、電極構造を工夫してスリットを設けることにより配向方向を制御する垂直配向モードを示す。スリットは、TFT基板側およびカラーフィルター側のそれぞれに形成されていてもよい。また、本発明の液晶配向剤は、“Jpn Appl. phys.” Vol 36 428 (1997年)に掲載されているような偏光紫外線照射による光配向方式の垂直配向型液晶表示素子に好適に用いることができる。当該液晶表示素子において用いられる偏光紫外線は、直線偏光された紫外線であることが好ましい。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

〔特定重合体のイミド化率測定方法〕重合体を室温で減圧乾燥した後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させ、テトラメチルシランを基準物質として室温で ^1H -

NMRを測定し、下記式(ii)で示される式により求めた。

$$\text{イミド化率}(\%) = (1 - A^1/A^2 \times \alpha) \times 100 \quad (\text{ii})$$

A^1 : NH基のプロトン由来のピーク面積(10ppm)

A^2 : その他のプロトン由来のピーク面積

α : 重合体の前駆体(ポリアミミック酸)における、NH基のプロトン1個に対するその他のプロトンの個数割合

【0057】[液晶表示素子の作製方法]

液晶表示素子の作製:

(1) EVA型セル

図1に示すように、EVA方式に対応するモデル素子として、ITOのパターンを有するガラス基板2枚に、それぞれ液晶配向剤を印刷し、80℃で1分間、その後180℃で1時間乾燥することにより乾燥膜厚600オングストロームの塗膜を形成した。1枚の基板の外縁部に、粒径3.5 μm の酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂系接着剤をスクリーン印刷法により塗布した後、図1に示すように、各々の基板のスリットが交互になる位置関係に2枚の基板を張り合わせた。基板の表面および外縁部の接着剤により区画されたセルギャップ内に、メルク社製ネガ型液晶MLC6608を注入充填し、次いで、注入孔をエポキシ系接着剤で封止して垂直配向型液晶表示素子を作製した。

(2) 光配向型セル

垂直光配向方式に対応するモデル素子として、ITO付きガラス基板2枚に、それぞれ液晶配向剤を印刷し、80℃で1分間、その後180℃で1時間乾燥することにより乾燥膜厚600オングストロームの塗膜を形成した。さらに、それぞれの基板に水銀ランプを用いて、365nmの波長を主と直線偏光の紫外線を膜面から45

【0056】

°の方向より1.0J/cm²の照射強度で3分間照射した。1枚の基板の外縁部に、粒径3.5 μm の酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂系接着剤をスクリーン印刷法により塗布した後、各々の基板への光照射方向が180°(アンチパラレル)となるように張り合わせた。EVA型セルと同様にMLC6608を注入し、注入孔を封止して垂直配向型液晶表示素子を作製した。【0058】[垂直配向性] 電圧OFF時および交流12V(ピーク-ピーク)での液晶表示素子をクロスニコル下で観察した。

[電圧保持率] 液晶表示素子に5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は(株)東陽テクニカ製VHR-1を使用した。

【0059】[液晶表示素子の残像消去時間] 液晶表示素子に直流3.0V、交流6.0V(ピーク-ピーク)を重ねた30Hz、3.0Vの矩形波を70℃の環境温度で20時間印加した後、電圧をOFFとし、目視により残像が消去するまでの時間を測定した。

【0060】<特定重合体の合成>

合成例1~7

1-メチル-2-ピロリドンに、表1に示す組成で、ジアミン、テトラカルボン酸二無水物の順に加え、固形分濃度20%、60℃で6時間反応させて、表1に示す対数粘度を有するポリアミミック酸を得た。

【0061】

【表1】

合成例	酸無水物	ジアミン	粘度(dL/g)
1	TCAAH(50)	PDA(25)/ジ ^a アミン②(25)	0.7
2	TCAAH(50)	PDA(37.5)/ジ ^a アミン②(12.5)	0.8
3	TCAAH(50)	PDA(37.5)/ジ ^a アミン①(12.5)	0.7
4	TCAAH(50)	PDA(37.5)/ジ ^a アミン③(12.5)	0.7
5	TCAAH(50)	PDA(37.5)/ODA(12.5)	0.7
6	TCAAH(45)/CB(5)	PDA(37.5)/ジ ^a アミン②(12.5)	0.8
7	TCAAH(37.5)/MTDA(12.5)	PDA(37.5)/ジ ^a アミン②(12.5)	0.6

()内数字はモル%

TCAAH: 2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

CB: 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸無水物

MTDA: 1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-8-メチル- (テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3

-フラニル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオン

PDA: p-フェニレンジアミン

ODA: オクタデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン

ジアミン①: 式(9)で表されるジアミン

ジアミン②: 式(10)で表されるジアミン

ジアミン③: 式(13)で表されるジアミン

【0062】合成例8～17

合成例1～7で得られたポリアミック酸を1-メチル-2-ピロリドンにより固形分濃度5%に希釈し、表2に示す触媒としてピリジンおよび無水酢酸を添加し、110℃で4時間攪拌することにより、特定重合体を合成した。この重合体溶液をジエチルエーテルで再沈殿させることにより、重合体（イミド化重合体）の白色粉末を得た。

得られた特定重合体のイミド化率を表2に併せて示す。なお、表2中ピリジン/酸無水物（倍モル）=1.0/1.0とは、ポリアミック酸中のアミド結合1.0モルに対してピリジン1.0モル、無水酢酸1.0モルを添加することを意味する。

【0063】

【表2】

合成例	ポリアミック酸	ピリジン/無水酢酸（倍モル）	イミド化率(%)
8	合成例1	1.0/1.0	70
9	合成例2	1.0/1.0	70
10	合成例2	1.5/1.5	80
11	合成例2	2.0/2.0	90
12	合成例2	5.0/3.0	100
13	合成例3	1.5/1.5	80
14	合成例4	1.5/1.5	80
15	合成例5	1.0/1.0	70
16	合成例6	1.0/1.0	70
17	合成例7	1.0/1.0	70

【0064】合成例18～27

1-メチル-2-ピロリドンに、表3に示す組成で、ジアミン、テトラカルボン酸無水物の順で加え、固形分濃度20%、60℃で6時間反応させて、表3に示す対

数粘度を有するポリアミック酸を得た。

【0065】

【表3】

合成例	酸無水物	ジアミン	粘度(dL/g)
18	TDA(50)	PDA(20)/ODA(30)	0.6
19	TNA(50)	PDA(15)/ODA(35)	0.4
20	TCAAH(25)/TNA(25)	PDA(37.5)/ジ [*] アミン⑥(12.5)	0.7
21	TCAAH(50)	PDA(45)/ジ [*] アミン②(5)	1.5
22	TCAAH(50)	ジ [*] アミン④(37.5)/ジ [*] アミン②(12.5)	1.7
23	CB(45)/TNA(5)	PDA(37.5)/ジ [*] アミン②(12.5)	0.8
24	CB(50)	ジ [*] アミン③(50)	0.3
25	TCAAH(50)	PDA(25)/ジ [*] アミン②(25)	0.9
26	TCAAH(40)/CHA(10)	DDM(50)	1.4
27	TCAAH(50)	ジ [*] アミン④(37.5)/ジ [*] アミン⑤(12.5)	1.6
28	CB(50)	DDE(50)	1.3

()内数字はモル%

TDA: 1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フランイル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオン
TNA: 3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2: 3,5: 6-ジ無水物
CHA: 式(1)で表される酸無水物
DDE: 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
ジアミン②: 式(10)で表されるジアミン

ジアミン④: 式(21)で表されるジアミン

ジアミン⑤: 式(17)で表されるジアミン

ジアミン⑥: 式(16)で表されるジアミン

【0066】合成例28～34

得られたポリアミック酸を1-メチル-2-ピロリドンにより固形分濃度5%に希釈し、表4に示す触媒としてピリジンおよび無水酢酸を添加し、110℃で4時間攪拌することにより、特定重合体を合成した。この重合体溶液をジエチルエーテルで再沈殿させることにより、重合体

(イミド化重合体)の白色粉末を得た。得られた特定重合体のイミド化率を表4に併せて示す。なお、表4中ピリジン/酸無水物(倍モル)=1.0/1.0とは、ポリアミック酸中のアミド結合1.0モルに対してピリジ

ン1.0モル、無水酢酸1.0モルを添加することを意味する。

【0067】

【表4】

合成例	ポリアミック酸	ピリジン/無水酢酸(倍モル)	イミド化率(%)
29	合成例2	0.8/0.8	50
30	合成例2	0.2/0.2	20
31	合成例18	1.2/1.2	60
32	合成例19	1.2/1.2	43
33	合成例21	1.0/1.0	48
34	合成例22	0.5/0.5	30

【0068】実施例1~10

合成例8~17で得た特定重合体を、表5のような溶剤組成(重量比)で固形分濃度6.0%に調製し、本発明の垂直配向型液晶配向剤を得た。この液晶配向剤を用い

て液晶表示素子を作製し、各種評価を行った。結果を表5に示す。

【0069】

【表5】

実施例	特定重合体	溶剤	垂直配向性	電圧保持率(%)	残像消去時間(秒)
1	合成例8	NMP(6) BC(4)	良好	99.1	60
2	合成例9	NMP(6) BC(4)	良好	99.2	60
3	合成例10	NMP(6) BC(4)	良好	99.2	50
4	合成例11	NMP(6) BC(4)	良好	99.2	40
5	合成例12	NMP(6) BC(4)	良好	99.1	30
6	合成例13	NMP(6) BC(4)	良好	99.0	80
7	合成例14	NMP(6) BC(4)	良好	98.2	90
8	合成例15	NMP(6) BC(4)	良好	99.2	60
9	合成例16	NMP(6) BC(4)	良好	99.1	50
10	合成例17	NMP(6) BC(4)	良好	99.1	40

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

BC: ブチルセロソルブ

【0070】実施例11~27、比較例1

実施例11として、特定重合体(合成例29)95g

と、添加剤(N,N,N',N'-テトラギリジル-4,4'-ジアミドフェニル以下EPと略す)5gを溶剤(NMP:BC=5:5重量比)に溶解し、固形分濃度を6.0%となるように調整し、本発明の垂直配向型液晶配向剤を得た。この液

晶配向剤を用いて上記MVA型の液晶表示素子を作製し、各種評価を行った。結果を表6に示す。実施例11と同様に表6～7に示す割合で特定重合体、添加剤および溶剤を混合して液晶配向剤を調整し、各々の特性評価

を行った。結果を全て表6～7にまとめて示す。

【0071】

【表6】

実施例	固形分 () は重量部		溶剤	液晶表示特性		
	特定重合体	添加剤		垂直配向性	電圧保持率 (%)	残像消去時間 (秒)
11	合成例29(95)	EP (5)	NMP(5) BC(5)	良好	99.2	60
12	合成例29(91)	EP (9)	NMP(5) BC(5)	良好	99.5	40
13	合成例29(91)	シラン① (9)	NMP(5) BC(5)	良好	99.4	40
14	合成例30(91)	EP (9)	NMP(5) BC(5)	良好	99.1	60
15	合成例31(91)	EP (9)	NMP(5) BC(5)	良好	99.0	80
16	合成例31(16) 合成例28(67)	シラン① (17)	NMP(1) BC(1) BL(8)	良好	99.2	30
17	合成例32(91)	EP (9)	NMP(5) BC(5)	良好	99.0	50
18	合成例33(91)	EP (9)	NMP(5) BC(5)	良好	99.0	30
19	合成例34(91)	EP (9)	NMP(5) BC(5)	良好	99.5	10

シラン①：N-グリシル-N,N-ビス[3-(メチルメキシリル)プロピル]アミン

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BC：ブチルセロソルブ

BL：γ-ブチロラクトン

【0072】

【表7】

実施例	固形分 () は重量部		溶剤	液晶表示特性		
	特定重合体	添加剤		垂直配向性	電圧保持率 (%)	残像消去時間 (秒)
20	合成例 19 (91)	EP (9)	NMP (3) BC (7)	良好	98.7	70
21	合成例 9 (4) 合成例 28 (79)	EP (17)	NMP (1) BC (1) BL (8)	良好	98.2	10
22	合成例 22 (91)	EP (9)	NMP (5) BC (5)	良好	99.1	10
23	合成例 24 (9) 合成例 25 (91)	—	NMP (5) BC (5)	良好	97.1	90
24	合成例 23 (8) 合成例 28 (75)	EP (17)	NMP (5) BC (5)	良好	97.1	90
25	合成例 26 (91)	EP (9)	NMP (5) BC (5)	良好	99.1	50
26	合成例 27 (99)	EP (1)	NMP (5) BC (5)	良好	99.1	50
27	合成例 1 (83.3)	EP (16.7)	NMP (5) BC (5)	良好	99.1	60
比較例						
1	合成例 28 (100)	—	NMP (5) BC (5)	垂直に ならず	89.1	120

【0073】実施例 28

実施例 11 と同様に特定重合体溶液を調整し、EVA 型セルを作製した。得られた EVA 型セルの液晶配向性は良好で、電圧 ON, OFF に従ってドメインなど配向異常の発生はなかった。また、セルの電圧保持率は 99.3%、残像消去時間は 40 秒であった。

実施例 29

実施例 11 と同様に特定重合体溶液を調整し、光配向型セルを作製した。得られた光配向型セルの液晶配向性は良好で、電圧 ON, OFF に従ってドメインなど配向異常の発生はなかった。また、セルの電圧保持率は 98.3%、残像消去時間は 95 秒であった。

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、垂直配向性が良好で、残像消去時間が短い配向方式 (EVA、光配向など) に

好適な液晶配向剤および液晶表示素子が得られる。さらに、本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を具備する液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用でき、例えば直視方式のパーソナルコンピュータ用モニター、液晶テレビなどの他、投影方式の透過型、反射型表示装置に用いられる。

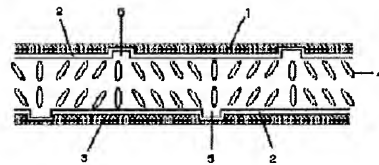
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例に用いられる EVA 方式の液晶セルの模式図を示す。

【符号の説明】

- 1 カラーフィルター側電極 (ITO)
- 2 液晶配向膜
- 3 画素電極 (ITO)
- 4 液晶分子
- 5 配向規制手段 (スリット)

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H090 HB08Y HC06 KA05 KA08
MA01 MB01
4J043 PA02 PA04 QB31 RA08 RA34
SA06 SB01 SB02 TA21 TA22
TB01 TB02 UA012 UA022
UA032 UA082 UA121 UA122
UA132 UA622 UA632 UB012
UB121 UB151 UB161 UB221
UB281 UB402 XA13 XB26
XB27 XB35 ZA55 ZB23